

A. 57-61055, Oct. 13, 1962, 14d EDITION OF MARCH 1960. **DYE**, CATIONIC
KAWAMURA, ET AL., CO23 5462

57-61055

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain in a good yield, a high purity cationic azoic **dye** **dyeing** a synthetic fiber in bluish green, by the reaction of a cationic **isoindoline** with an alkylating agent in the presence of a quaternary ammonium compound and an acidic scavenger.

CONSTRUCTION: Oxo- β -imino-A₂Z-diaminotri- β - δ -**phthaloyl**-isoindoline is reacted with an alkylating agent in an acid medium in the presence of a quaternary ammonium compound.

57-61055

ABDOMINATION COMPOUND AND AN ACID SCAVENGER, OR 1,3-diaminocyclohexanone 2,3-dinitrofuran derivative is reacted with a cationic alkali in an acid medium conduct an alkylated to form a 1-oxo- β -imino-A₂Z-diaminotri- β - δ -**phthaloylisoindoline**, which is subsequently reacted with an alkylating agent in the presence of a quaternary ammonium compound and an acidic scavenger. Thus, an alkylated isoindoline derivative (which contains methoxyethyl, ethoxyethyl, or hydroxyethyl groups) is obtained.

LINE 4 OF 4

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-61055

⑫ Int. Cl.³
C 09 B 5/62

識別記号

厅内整理番号
6464-4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月13日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ アントラキノン系染料の製造法

② 特 願 昭55-137937

③ 出 願 昭55(1980)10月1日

⑦ 発明者 河村伸二

豊中市曾根東町2丁目10番4-
448号

⑧ 発明者 岡崎勇

柏原市太平寺2丁目12-5

⑨ 発明者 西栗正夫

枚方市香里ヶ丘6丁目4番5号

⑩ 出願人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑪ 代理人 弁理士 木村勝哉

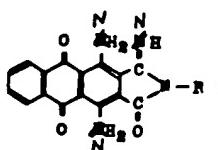
明細書

1. 発明の名称

アントラキノン系染料の製造法

2. 等同請求の範囲

(1) ノーオキソ-3-イミノ-4,7-クアニノ-5,6-フタロイルイソインドリンを水性媒体中、第4番アンモニウム化合物および脱離剤の存在下にアルキル化剤と反応させることを等値とする一般式

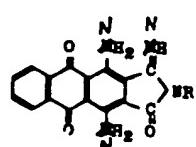


(式中、Rは飽和または不飽和アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリールオキシアルキル基、アラルキル基、アラルキルオキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、フルフリル基を表わす。)

で示されるアントラキノン系染料の製造法。

3. ① ノーオキソ-3-イミノ-2,3-

エトニトリルをアルコール類を含む水性媒体中、苛性アルカリと反応させて、ノーオキソ-3-イミノ-4,7-クアニノ-5,6-フタロイルイソインドリンとし、引き継ぎ第4番アンモニウム化合物および脱離剤の存在下にアルキル化剤と反応させたとを特徴とする一般式



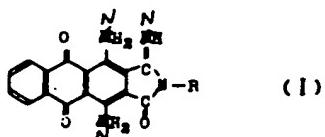
（式中、Rは飽和または不飽和アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリールオキシアルキル基、アラルキル基、アラルキルオキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、フルフリル基を表わす。）

で示されるアントラキノン系染料の製造法。

4. 発明の詳細を説明

本発明は、アントラキノン系染料の改良された製造法に関する。

更に詳しくは、本発明は、ノーオキソ-3-イミノ-4-, 7-ジアミノ-3-, 6-フタロイルイソインドリンを水性溶媒中、第4級アンモニウム化合物および脱脂劑の存在下にアルキル化剤と反応させることを特徴とする一般式(1)



(式中、Rは飽和基または不飽和アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリールオキシアルキル基、アラルキル基、アラルキルオキシアルキル基、ヒドロキシアラルキル基^{または}、フルフリル基を表わす。)

で示されるアントラキノン系染料の製造法、あるいはノーアミノアントラキノン-2-, 3-ジニトリルをアルコール類を含む水性溶媒中、苛性アルカリと反応させて、ノーオキソ-

においては、副生成物の除去が困難であるため、染料としての色相が特殊方向となる。さらに、イソインドリンの合成法のうち、脱脂を使用する方法は、操作が多く、また次のアルキル化工程との接続は困難である。アルコール系溶媒中で合成する方法は、收率もよく、アルコール-不活性溶媒系で反応を行なうことによりアルキル化工程との接続も可能であるが、先に述べたように不活性溶媒の脱脂あるいは水蒸気蒸留による回収工程が必要である。

本発明者は、イソインドリンの合成およびアルキル化に関して工業的に有利に行なう方法に關して検討した結果、アルコール類を含む水性溶媒中で第4級アンモニウム化合物の存在下にノーアミノアントラキノン-2-, 3-ジニトリルを苛性アルカリと反応させると高い反応率でイソインドリンが生成し、引き継いで、脱脂剤の存在下、アルキル化剤と反応させると高收率で高純度の一級式(1)で示される染料が得られることを見い出し、本発明を完成

トービスノーニ、フーグアミノーナ、6-フタロイルイソインドリンとし、引き継き算に脱脂剤の存在下にアルキル化剤と反応させることを特徴とする単記一般式(1)で示されるアントラキノン系染料の製造法である。

ノーオキソ-3-イミノ-4-, 7-ジアミノ-3-, 6-フタロイルイソインドリン(以後、イソインドリンと略す)の合成法としては、酸性中で合成する方法(特公昭54-29490)、あるいはアルコール系溶媒中で合成する方法(特公昭57-26413、特公昭50-14250)が知られている。また、引き継くアルキル化に関しては不活性溶媒中で合成する方法(特公昭55-3712)、水溶液で合成する方法(特公昭59-18087)などが知られている。

しかしながら、アルキル化に関する合成法については、不活性溶媒を使用する場合、減圧蒸留あるいは水蒸気蒸留による溶媒の回収工程が必要である。また、水溶液によるアルキル化に

した。

本発明において、アルコール類はアルキル化反応時に蒸留回収することができます。また、第4級アンモニウム化合物はアルキル化反応後伊波からアルカリを用いることにより、第4級アンモニウムハイドロオキサイドとして、そのまま、または有機溶媒により抽出分離、再生によってより逆抽出することにより、無数なく回収再利用することができます。

本発明において第4級アンモニウム化合物としては、具体的には次のものがあげられる。

テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアミノモニウムプロミド、トリーカーブチルエチルアンモニウムプロミド、テトラメチルアンモニウムメチル硫酸、テトラエチルアンモニウムエチル硫酸等の低級アルキル第4級アンモニウム化合物、ラクリルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、クステアリルジメチルアンモニウムクロリド、

クムタロリド等の高級アルキルアンモニウム化合物

トリメチルベンツルアンモニウムタロリド、トリエチルベンツルアンモニウムタロリド等のトリアルキルベンツルアンモニウム化合物

ヨーメチルビリクリニウムタロリド、ヨーエチルビリクリニウムタロリド、ヨープチルビリクリニウムタロリド、ヨーラウクリルビリクリニウムタロリド、ヨーステアリルビリクリニウムタロリド等のヨーアルキルビリクリニウム化合物およびヨーアルキルビコリニウム化合物

上記化合物に對応する酸性塩、リン酸塩、酢酸塩あるいはそれらの混合物

工業的にはトリメチルベンツルアンモニウムタロリド、トリエチルベンツルアンモニウムタロリド等のトリアルキルベンツルアンモニウム化合物、あるいはテトラエチルアンモニウムタロリド、テトラヨーブチルアンモニウムプロミド等の低級アルキルアンモニウム化合物が好ましく用いられる。

アル、イソブロバノール、イソブタノール、メチルセロソルブ、エチレングリコールなどがあげられる。脱離剤としては炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウムなどがあげられ、またアルキル化剤としてはムー-Bu₃Nあるいはヨー-E(△は、脂肪族あるいは芳香族吸収、△はハロゲン原子、△は前記と同じ意味を表わす。)があげられる。

イソインドリンの合成においては、一般に50化-100℃での反応、またアルキル化は、70-160℃の温度で反応を行なうことができる。

アルキル化剤では、冷却後、そのまま蒸留し、水洗またはメタノール洗浄の等、水洗を行ない、目的薬剤を単離する。

本発明方法により得られる薬剤は、合成繊維とくにポリエステル系合成繊維を緑青色に染色するのに好適である。

以下、実例により本発明を具体的に説明する。

第4級アンモニウム化合物の使用量は、用いる第4級アンモニウム化合物によって異なるが、たとえばベンツルトリエチルアンモニウムタロリドの場合、水性液体と第4級アンモニウム化合物の和に対し3~8%重量%、好ましくは1.5~6%重量%である。第4級アンモニウム化合物の親油性がこれより強い場合、添加量は更に少なくてよく、また逆に親油性が弱い場合はこれよりも多く使用することにより目的は達成される。

本発明において、第4級アンモニウム化合物の添加は、アルキル化剤において必要であり、イソインドリンの合成段階においては必要では無いが、前もって添加しておいて有効である。

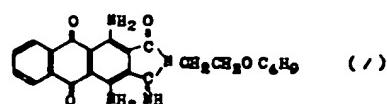
本発明において、水性液体と第4級アンモニウム化合物からなる反応水浴液または水浴槽液は、出発物質に対して1~10%重量%が使用される。

アルコール剤としては、メタノール、エタノ

ール、東洋アルコール、ジメチルメタノール等とあるのは重量%である。

実例1

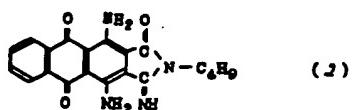
1. ヨーリアミノアントラキノン-2,3-アクリニトリル20.0g、苛性ソーダ3.1g、メタノール40ml、ベンジルトリエチルアンモニウムタロリド2.5g、水2.5mlの混合物を60℃で2時間保温した後、冷却する。ソーダ灰11.4gとカートルエンスルホン酸ブトキシエチルエステル35.0gを加え、この混合物を昇温し、メタノールを蒸留回収した後、105~110℃で4時間反応させる。70℃で冷却し、メタノール40mlで希釈した後、冷却、昇温、洗浄して乾燥する。溶媒の下記式の収率(%)が24.8%得られた。



この染料は、ポリエステルを鮮明な緑青色に染める。

特許57- 61055 (4)

置し、イソプロパノールを蒸留回収した後、105~110°Cで約4時間反応する。反応終了後、イソプロパノール30mlで希釈し、冷却、伊通、洗浄して乾燥する。高純度の下記式の染料Iが22.1g得られた。

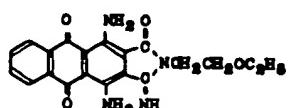


実施例4

1-Oキソ-3-イミノ-4,7-クアミノ-5,6-フタロイルイソインドリン20g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド2.5g、水25ml、ソーダ灰12.0gおよび2-トルエンスルホン酸エトキシエチルエステル3.7gの混合物を105~110°Cで約4時間反応させる。70°Cに冷却した後、メタノール40mlで希釈し、冷却、伊通、洗浄して乾燥する。実施例1と同じ染料Iが23.2g得られた。

実施例5

1,4-クアミノアントラキノン-2,3-クニトリル20.0g、苛性ソーダ3.1g、イソプロパノール30ml、ラクリルトリメチルアンモニウムクロリド2.0g、水15mlの混合物を70°Cで1時間保溫した後、冷却する。ソーダ灰13.0gと2-トルエンスルホン酸ブチルエステル30.0gを加え、との混合物を昇



(3)

この染料はポリエステルを錠剤を緑青色に染める。

実施例5~12

前記実施例1において、アルキル化剤を下記のものに変えてそれぞれ同様に反応させることにより、式として下記のものを有する染料が得られる。

| 実施例番号 | アルキル化剤 | R | ポリエステル 錠剤上色相 |
|-------|-----------------------------|--|-----------------|
| 5 | パラトルエンスルホン酸 イソプロピルエステル | -CH ₂ (CH ₃) ₂ | 緑青色 |
| 6 | パラトルエンスルホン酸 ビニルエチルエステル | -CH ₂ CH ₂ OH | · |
| 7 | パラトルエンスルホン酸 フェニルエチルエステル | -CH ₂ CH ₂ O- | · |
| 8 | フェニルエチル ブロマイド | -CH ₂ CH ₂ - | · |
| 9 | ベンジルオキシエチルブロマイド | -CH ₂ CH ₂ O-CH ₂ - | · |
| 10 | パラトルエンスルホン酸 フルブリルエステル | -CH ₂ - | · |
| 11 | パラトルエンスルホン酸 エトキシエチルエステル | -CH ₂ CH ₂ OOEt ₂ | · |
| 12 | パラトルエンスルホン酸 レクロヘキシリルエステル | -B | · |